

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-94818

(43)公開日 平成5年(1993)4月16日

(51)Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 4/02

C 8939-4K

4/04

A 8939-4K

4/60

8520-4K

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-278935

(22)出願日 平成3年(1991)10月1日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 松本 守彦

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 市野 敏弘

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 杉原 茂雄

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 中本 宏 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電池正極シート及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 高エネルギー密度を有する電池などに適用でき、正極利用効率が高く、製造法が容易な電池正極シートを提供する

【構成】 相分離した、高分子マトリクスと金属塩電解液を主成分とし、それらの安定剤として、水及び/又は極性溶媒に可溶な高分子及び/又は界面活性剤を含有する高分子固体電解質中に、電池正極活性物質微粒子及び電子伝導体分散した電池正極シート。その製法として、

は、安定剤を含有する水及び/又は極性溶媒中に電池正極活性物質微粒子及び電子伝導体を含有した高分子微粒子の分散液(金属塩を含有していてもよい)から、水及び

又は極性溶媒を除去して高分子マトリクスを形成させ、その後、水及び/又は極性溶媒、あるいは金属塩電解液を含浸させる

【効果】 液漏れのない安全な固体電池が得られる

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子固体電解質中に電池正極活性物質微粒子及び電子伝導体分散した電池正極シートにおいて、前記高分子固体電解質が、高分子マトリクスと金属塩電解液を主成分とし、水、極性溶媒又は両者の混合物に可溶な高分子、界面活性剤又は両者の混合物を含有しており、高分子マトリクスと金属塩電解液が相分離し、前記の水、極性溶媒又は両者の混合物に可溶な高分子、界面活性剤又は両者の混合物が高分子マトリクスと金属塩電解液の相互分散を安定させていることを特徴とする電池正極シート。

【請求項2】 水、極性溶媒又は両者の混合物を分散媒体として、電池正極活性物質微粒子及び電子伝導体を含有し、更に該分散媒体に可溶な高分子、界面活性剤又は両者の混合物を安定剤として含有する高分子微粒子の分散液から、水、極性溶媒又は両者の混合物を除去することにより、高分子微粒子同志を融着させて前記電池正極活性物質微粒子及び電子伝導体を内部に分散した高分子マトリクスを形成させた後、該高分子マトリクス中に金属塩電解液を溶浸させることを特徴とする請求項1に記載の電池正極シートの製造方法。

【請求項3】 水、極性溶媒又は両者の混合物を分散媒体として、該分散媒体に可溶な高分子、界面活性剤又は両者の混合物を安定剤として含有すると共に金属塩、電池正極活性物質微粒子及び電子伝導体を含有した高分子微粒子の分散液から、水、極性溶媒又は両者の混合物を除去することにより、高分子微粒子同志を融着させて前記電池正極活性物質微粒子及び電子伝導体を内部に分散した高分子マトリクスを形成させた後、該高分子マトリクス中に金属塩を溶解する水、極性溶媒又は両者の混合物を溶浸させることを特徴とする請求項1に記載の電池正極シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【(C01)】

【産業上の利用分野】本発明は、特にリチウム電池などの高エネルギー電池などに適用できる、効率がよく、製造しやすい電池正極シートに関する。

【(C02)】

【従来の技術】近年、小型、携帯電子機器用の電源として、高エネルギー密度を有する電池のニーズが高まっている。このようなニーズを満たす電池の代表的なものとして、正極が金属、特にリチウムを負極に用いた電池が知られる。現在リチウム電池は、電解質にリチウム塩を溶解した有機電解液を用いているため、液漏れ、デンドライトの発生など、安全面での信頼性が十分とはいえない。このため無機物や高分子でできた固体電解質を用いた、全固体型の電池の実現が期待されている。中でも電解質に高分子固体電解質を、また正極にイオン伝導性のある高分子固体電解質をバインダーとする正極シートを用いて構成される固体電池は、大面積化が容易で

2

大容量の電池が実現可能であることや、作製法が比較的簡易であることから、近年盛んに検討が進められている。このような正極シート作製の試みとして、高分子電解質にリチウム塩を溶解したポリエチレンオキシド

(PEO)を使用した正極シートの作製(例えば、M.Z. Munshi (M.Z.A. Munshi) (ほか)、ソリッド・ステート・アイオニクス(Solid State Ionics)、第11巻、第41〜44頁、1988)が挙げられるが、PEOが電化するため、以上では良好な特性を示すものの、室温付近においては、正極シート中のイオン拡散が遅く、更に正極活性物質と高分子固体電解質との界面の接触が悪く、正極の利用率が低くなるという欠点を有していた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような現状にかんがみてなされたものであり、その目的は、リチウム電池などの高エネルギー密度を有する電池などに適用でき、正極利用効率が高く、製造法が容易な電池正極シートを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明の第1の発明は電池正極シートに関する発明であって、高分子固体電解質中に電池正極活性物質微粒子及び電子伝導体分散した電池正極シートにおいて、前記高分子固体電解質が、高分子マトリクスと金属塩電解液を主成分とし、水、極性溶媒又は両者の混合物に可溶な高分子、界面活性剤又は両者の混合物を含有しており、高分子マトリクスと金属塩電解液が相分離し、前記の水、極性溶媒又は両者の混合物に可溶な高分子、界面活性剤又は両者の混合物が高分子マトリクスと金属塩電解液の相互分散を安定させていることを特徴とする。また、本発明の第2の発明は、第1の発明の電池正極シートの製造方法に関する発明であって、水、極性溶媒又は両者の混合物を分散媒体として、電池正極活性物質微粒子及び電子伝導体を含有し、更に該分散媒体に可溶な高分子、界面活性剤又は両者の混合物を安定剤として含有する高分子微粒子の分散液から、水、極性溶媒又は両者の混合物を除去することにより、高分子微粒子同志を融着させて前記電池正極活性物質微粒子及び電子伝導体を内部に分散した高分子マトリクスを形成させた後、該高分子マトリクス中に金属塩電解液を溶浸させることを特徴とする。そして、本発明の第3の発明は第1の発明の電池正極シートの他の製造方法に関する発明であって、水、極性溶媒又は両者の混合物を分散媒体として、該分散媒体に可溶な高分子、界面活性剤又は両者の混合物を安定剤として含有すると共に金属塩、電池正極活性物質微粒子及び電子伝導体を含有した高分子微粒子の分散液から、水、極性溶媒又は両者の混合物を除去することにより、高分子微粒子同志を融着させて前記電池正極活性物質微粒子及び電子伝導体を内部に分散した高分子マトリクスを形成させた後、該高分子マトリクス中に金属塩を溶解する水、極

性溶媒又は両者の混合物を含浸させることを特徴とする。

【0005】本発明者らは、電池用正極シートのハイパーに、電解液をイオン伝導路に有する高分子固体電解質を用いることにより、従来よりも高い正極活物質利用率の電池正極シートが得られることを見出し、本発明に至った。

【0006】本発明の電池正極シートでは、高分子固体電解質が正極活物質へのイオン移送の役割を担っている。この高分子固体電解質を用いた場合、高いイオン伝導率を有する全金属電解液がイオン伝導路となるため、正極シート中のイオンの拡散が速く、更に電解液が正極活物質と高分子固体電解質との界面にしみだして、界面の接触抵抗が低下している。このため、電池を構成した際の正極活物質の利用効率並びに比容量の増大が期待できる。更に、プロセスが単純なため、低い製造コストが期待できる。

【0007】本発明の正極シートに用いる正極活物質には、例えばV、Cr、Mn、O、Ti、S、V、O、Cr、O、Mn、S、Mo、S、Nb、Seあるいはこれらの混合物等が、また電子伝導性物質には熱分解炭素やアセチレンブラックあるいはこれらの混合物等が、それぞれ好適に用いられる。

【0008】本発明の電池正極シート中の高分子固体電解質を製造するときに使用する高分子微粒子の成分としては、高分子マトリクスを形成したときに高分子成分が電解液と相分離するものであればどのようなものでもよいが、極性が低い高分子（例えば、安価な炭化水素系高分子又はその共重合体を成分とするもの）が好適である。高分子微粒子中の高分子成分としては、例えば、次のようなものの単独あるいは混合物が挙げられる。ポリメチレン、ポリプロピレン、ポリイソブテン、ポリエチレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリ(α-メチルメチレン)、ポリブチルメタクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリ(γ-エチルヘキシルアクリレート)、ポリブチルメタクリレート、ポリビニルブチルエーテル、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール及びこれらの成分を含む共重合体。高分子微粒子についても、異なる成分を持つ複数種の微粒子の混合でもよい。微粒子の高分子微粒子の粒径は、0.01〜5.0μmのもの好適に用いられる。

【0009】高分子微粒子分散液の安定剤には、界面活性剤が好適に使われ、例えば、次のようなものが挙げられる：脂肪酸金属塩、アルキルベンゼンスルホン酸金属塩、アルキル硫酸金属塩、ジオキシルスルホコハク酸金属塩、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレンブロック共重合体、ポリエーテル変性シリコンオイル等の単独あるいは混合

物。また、安定剤に分散媒体に溶解可能な高分子等を使用して、高分子微粒子を分散させてもよい。このような高分子としては、分散媒体によって異なるが、水が分散媒体の場合、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸金属塩、メチルセルロースなどが挙げられる。高分子微粒子分散液の分散媒体には、水が好適に用いられるが、アルコール類など極性有機溶媒を使用することもできる。

【0010】イオン伝導路となる電解液の構成要素である金属塩は、作製する高分子電解質の用途によって異なるが、例としてリチウム電池への適用を考えると、LiClO₄、LiAlCl₄、LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiNbf₆、LiSCN、LiCl、Li(CF₃SO₂)₂、Li(C₂H₅SO₂)等のリチウム塩及びこれらの混合物が例として挙げられる。また、同様に例としてリチウム電池への適用を想定すると、電解液の溶媒には、フクロヘキサカーボネート、エチレンカーボネート、プロピラクトン、ジメチルカーボネート、ジメチルフルホキシド、アセトニトリル、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等の非プロトン性極性溶媒及びこれらの混合物が例として挙げられる。上記金属塩と溶媒の混合比は、高分子固体電解質中に形成されたイオン伝導路で、全金属濃度が0.01〜2mol/lとなるよう調整することが好適である。

【0011】高分子微粒子分散液は、高分子溶液を分散媒体中に展開・分散させて微粒子化し、界面活性剤又は分散媒体に可溶性の高分子を用いて安定化させて製造することができるが、水系分散媒体中で乳化重合法で製造するのが好適である。また、高分子微粒子分散液は、アルコールなどの極性溶媒中、分散重合で製造することもできる。例として、Y.アルモク(Y. Almog)ほか、ポリマインジェクション、ポリマーブザーナル(British Polymer Journal)、第14巻、第131頁、1982)を参照。

【0012】高分子微粒子分散液中に正極活物質微粒子及び電子伝導体を分散させる方法は通常の方法でよく、正極活物質微粒子及び電子伝導体を高分子微粒子分散液の中に入れて、かくはんすればよい。大容量の電池を得るためには、正極活物質の混合比を大きく、またシートとして十分な機械的強度を得るには、逆に高分子微粒子の混合比を大きくする必要がある。そのため、十分な機械的強度を有しかつ電池の大容量化が図れる正極シートを得るには、これらの相反する関係を満足させるために、混合分散液中の正極活物質、電子伝導体、高分子微粒子の重量混合比を、それぞれx、y、zとすると、 $x+y+z=1$ かつ0.3≦x≦0.8、0.05≦y≦0.2、0.2≦z≦0.6の範囲にする必要がある。

ニ

ら

【0013】正極活物質微粒子及び電子伝導体を含有する上記高分子微粒子分散液から、水、極性溶媒又は両者の混合物を除去する方法は通常の方法でよく、例えば加熱、減圧あるいはその組合せで蒸発させればよい。このプロセスにより、分散していた高分子微粒子は互いに附着し高分子マトリクスが形成され、正極活物質微粒子、電子伝導体のハイグラーとなり、本発明の電池正極シートの前駆構造が作製される。作製は、高分子マトリクスのガラス転移温度以上の正極活物質が分解しない温度領域で行う必要がある。また必要に応じて加熱プレスして、シートを任意の形状に成形することも可能である。分散媒体の水あるいは溶媒が、固体電解質適用先の電池等に悪影響を与えるときには、この分散媒体の沸点以上に加熱するか、加熱と減圧処理を組合せて、分散媒体を取除かなければならない。

【0014】本発明の第2の発明の方法で電池正極シートを作製する場合、金属電解液の含浸は通常の方法でよく、例えば作製した正極シート前駆構造を電解液中に浸漬すればよい。電解液の含浸量は浸漬時の温度、並びに浸漬時間の長さで制御できるが、高分子マトリクス成分に対して10重量%以上含浸させることが好適である。本発明の第3の発明の方法で電池正極シートを作製する場合も同様に、溶媒、水又は両者の混合物の含浸は通常の方法でよく、例えば作製した正極シート前駆構造を溶媒、水又は両者の混合物の中に浸漬すればよい。溶媒、水又は両者の混合物の含浸量は浸漬時の温度、並びに浸漬時間の長さで制御できるが、高分子電解質成分に対して10重量%以上含浸させることが好適である。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0016】実施例1

界面活性剤を含んだ、低極性ポリマー微粒子分散液（日本ゼオン社製スチレン・ブタジエン系ラテックス（商品名：Nipol IX）を0.1～1.0gの中に五酸化ニバジウム（関東化学社製）3g、並びにアセチレンブラック（電気化学工業社製）0.6gを分散させた。40℃の温度下、分散液中の固形分が約70%になるまで乾燥させた後、塗布厚さ100μmのフィルムアプリアータでシート状に引延ばした。常温で3時間、50℃で3時間真空乾燥させ、正極シート前駆構造を得た。次に、過塩素酸リチウム（20wt%）のフッ化エチレンカーボネート溶液（濃度1mol/l）を調製し、ここに上記シートを40℃の温度条件で浸漬し、本発明の電池正極シートを得た。得られた電池正極シートは、十分な機械的強度を有しかつ柔軟性のあるシートであり、含浸された電解液は、本シートを加圧してもしみ出すことはなかった。

【0017】次に、本発明の電池正極シートを用いてコイン型電池を作製した。構成成分は負極にリチウム金属箔（厚さ70μm）、電解質にエチレンカーボネート、

フッ化エチレンカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリエチレングリコールジアクリレート、過塩素酸リチウムから2:1.3:1.6:1:8の重量比からなる組成物に紫外線を照射（ウシオ電機社製Hg-Xeランプで10mW/cm²、80分間）し、硬化させて得られた固体電解質（厚さ50μm）、そして正極に本発明の電池正極シート（厚さ93μm）をそれぞれ用いた。負極、電解質、正極をこの順に積層し、これをコインセルケース内に封入した。上記電池作製の全工程はアルゴン雰囲気のコローブボックス内で行った。この電池を電圧範囲3.5～1.8V、放電電流1mA、充電電流1mAの条件で充放電試験を行った結果、比容量115mAh/gが得られた。

【0018】実施例2

界面活性剤を含んだ、低極性ポリマー微粒子分散液（日本ゼオン社製スチレン・ブタジエン系ラテックス（商品名：Nipol IX）を0.1～1.0gの中に五酸化ニバジウム（関東化学社製）3g、並びにアセチレンブラック（電気化学工業社製）0.6gを分散させた。この分散液中に過塩素酸リチウムの、0.7gを溶解させ、40℃の温度下、分散液中の固形分が約70%になるまで乾燥させた後、塗布厚さ100μmのフィルムアプリアータでシート状に引延ばした。常温で3時間、50℃で3時間真空乾燥させ、正極シート前駆構造を得た。次に、フッ化エチレンカーボネートに上記シートを40℃で浸漬し、本発明の電池正極シートを得た。得られた電池正極シートは、十分な機械的強度を有しかつ柔軟性のあるシートであり、含浸された電解液は、本シートを加圧してもしみ出すことはなかった。

【0019】次に、本発明の電池正極シートを用いてコイン型電池を作製した。構成成分は負極にリチウム金属箔（厚さ70μm）、電解質にエチレンカーボネート、フッ化エチレンカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリエチレングリコールジアクリレート、過塩素酸リチウムから2:1.3:1.6:1:8の重量比からなる組成物に紫外線を照射（ウシオ電機社製Hg-Xeランプで10mW/cm²、80分間）し、硬化させて得られた固体電解質（厚さ50μm）、そして正極に本発明の電池正極シート（厚さ93μm）をそれぞれ用いた。負極、電解質、正極をこの順に積層し、これをコインセルケース内に封入した。上記電池作製の全工程はアルゴン雰囲気のコローブボックス内で行った。この電池を電圧範囲3.5～1.8V、放電電流1mA、充電電流1mAの条件で充放電試験を行った結果、比容量115mAh/gが得られた。

【0020】

【発明の効果】以上の説明で明らかのように、本発明の電池正極シートはイオンの拡散が速く、またシート中の正極活物質と高分子固体電解質との界面抵抗が小さいという特徴を有しており、この電池正極シートをリチウム

7

2次電池のような高エネルギー電池に適用した場合、エネルギー密度が高く、高効率で、しかも液漏れのない安

8

全な固体電池が得られる利点がある

フロントページの続き

(71)発明者 岡田 重夫

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日本電信電話株式会社内

(72)発明者 正代 尊久

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日本電信電話株式会社内